

533,888

Rec'd PCT/PTO 05 MAY 2005

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 5 月 21 日 (21.05.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/042812 A1

- (51) 国際特許分類: H01L 21/304, C09K 3/14
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/014224
- (22) 国際出願日: 2003 年 11 月 7 日 (07.11.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-325220 2002 年 11 月 8 日 (08.11.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社
フジミインコーポレーテッド (FUJIMI INCORPORATED) [JP/JP]; 〒452-8502 愛知県 西春日井郡 西枇杷島町地領 2 丁目 1 番地の 1 Aichi (JP). 和光純

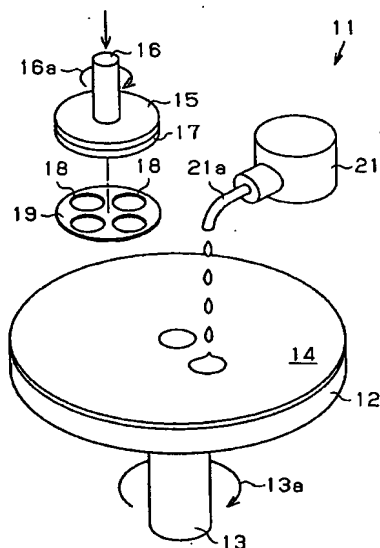
薬工業 株式会社 (WAKO PURE CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒540-8605 大阪府 大阪市 中央区道修町 3 丁目 1 番 2 号 Osaka (JP).

- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 河瀬 昭博 (KAWASE, Akihiro) [JP/JP]; 〒452-8502 愛知県 西春日井郡 西枇杷島町地領 2 丁目 1 番地の 1 株式会社
フジミインコーポレーテッド内 Aichi (JP). 三輪 俊博 (MIWA, Toshihiro) [JP/JP]; 〒452-8502 愛知県 西春日井郡 西枇杷島町地領 2 丁目 1 番地の 1 株式会社
フジミインコーポレーテッド内 Aichi (JP). 阪本 健次 (SAKAMOTO, Kenji) [JP/JP]; 〒452-8502 愛知県 西春日井郡 西枇杷島町地領 2 丁目 1 番地の 1 株式会社
フジミインコーポレーテッド内 Aichi (JP). 林田 一良 (HAYASHIDA, Ichiro) [JP/JP]; 〒350-1101 埼玉県

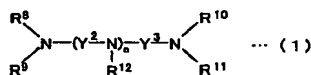
[続葉有]

(54) Title: POLISHING COMPOSITION AND RINSING COMPOSITION

(54) 発明の名称: 研磨用組成物及びリンス用組成物



(57) Abstract: A polishing composition and a rinsing composition which effectively prevent a wafer from being contaminated by metal impurities are disclosed. The polishing composition contains a chelating agent, an alkali compound, a silicon dioxide and water. The rinsing composition contains a chelating agent, an alkali compound and water. The chelating agent contained in the polishing composition and the rinsing composition is an acid represented by the following chemical formula (1) or its salt. In the chemical formula (1), Y² and Y³ respectively represent an alkylene group, n is an integer of 0 to 4, and 4+n substituents expressed by R⁸, R¹⁰, R¹¹ and R¹² respectively represent an alkyl group. At least four alkyl groups have a phosphonic acid group.



[続葉有]

WO 2004/042812 A1



川越市 大字の場 1 6 3 3 和光純薬工業 株式会社 東京研究所 内 Saitama (JP).

(74) 代理人: 恩田 博宣 (ONDA, Hironori); 〒500-8731 岐阜県 岐阜市 大宮町 2 丁目 1 2 番地の 1 Gifu (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

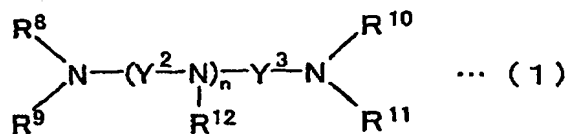
— 国際調査報告書

— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

本発明の研磨用組成物及びリンス用組成物は、金属不純物によるウエハの汚染を効果的に抑制する。研磨用組成物は、キレート剤、アルカリ化合物、二酸化ケイ素及び水を含む。リンス用組成物は、キレート剤、アルカリ化合物及び水を含む。研磨用組成物及びリンス用組成物に含有されるキレート剤は、下記の化学式(1)で表される酸又はその塩である。化学式(1)において、 Y^2 及び Y^3 のそれぞれはアルキレン基を表し、 n は0～4の整数のいずれかを表し、 $R^8 \sim R^{12}$ で表される4+n個の置換基のそれぞれはアルキル基である。アルキル基のうちの少なくとも4つはホスホン酸基を有する。



明細書

研磨用組成物及びリンス用組成物

5 技術分野

本発明は、研磨用組成物及びリンス用組成物に関し、詳しくは、シリコンウエハを研磨する際に用いられる研磨用組成物及びシリコンウエハをリンスする際に用いられるリンス用組成物に関する。

10 背景技術

半導体デバイスの製造工程において、シリコンウエハは研磨用組成物を用いて機械化学的に研磨される。そして、研磨用組成物に含まれる二酸化ケイ素及び金属不純物がシリコンウエハに残留するのを防ぐべく、研磨されたシリコンウエハは通常、水又はリンス用組成物を用いてリンスされる。

15

特開昭63-272460号公報に開示される従来の研磨用組成物は、水及び粒状アモルファスシリカに加えてエチレンジアミン四酢酸(EDTA)等のキレート剤及びポリアクリル酸等の分子量5000以上の高分子イオンの少なくともいずれか一方を含有している。特開2001-77063号公報に開示される従来の

20 の研磨用組成物は、研磨粒子、ピペラジン等のアミン類、及びEDTA等のキレート剤を含有している。

25

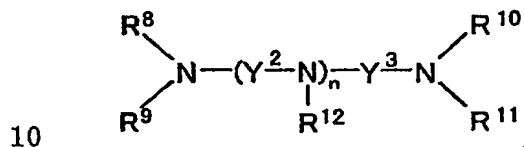
これら従来の研磨用組成物は、金属元素と結合して安定した錯イオンを形成するキレート剤の働きによって、研磨用組成物中の金属不純物によるシリコンウエハの汚染を抑制する。しかしながら、従来の研磨用組成物に含まれるキレート剤は金属不純物を捕捉する能力があまり高くない。そのため、従来の研磨用組成物を用いて研磨されたシリコンウエハから半導体デバイスを作製した場合には、ショートやリークのせいではしばしば半導体不良が発生する。なお、金属不純物によるシリコンウエハの汚染は、金属不純物がシリコンウエハ表面に付着すること

のみならず金属不純物がシリコンウエハ内部に拡散することも意味する。

発明の開示

本発明の目的は、金属不純物によるウエハの汚染を効果的に抑制することがで
5 きる研磨用組成物及びリンス用組成物を提供することにある。

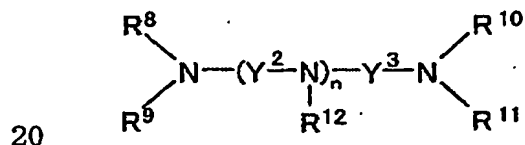
上記の目的を達成するために、本発明は、シリコンウエハを研磨する際に用い
られる以下の研磨用組成物を提供する。その研磨用組成物は、キレート剤、アル
カリ化合物、二酸化ケイ素及び水を含む。キレート剤は化学式：



で表される酸又はその塩である。その化学式において、 Y^2 及び Y^3 のそれぞれ
はアルキレン基を表し、 n は0～4の整数のいずれかを表し、 $R^8 \sim R^{12}$ で表さ
れる4 + n 個の置換基のそれぞれはアルキル基である。そのアルキル基のうちの
少なくとも4つはホスホン酸基を有する。

15

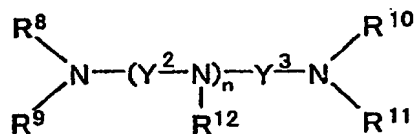
本発明はまた、シリコンウエハを研磨するための以下の方法を提供する。その
方法は、研磨用組成物を用意する工程とその研磨用組成物を用いてシリコンウエ
ハの表面を研磨する工程とを備える。前記研磨用組成物は、キレート剤、アルカ
リ化合物、二酸化ケイ素及び水を含む。キレート剤は化学式：



で表される酸又はその塩である。その化学式において、 Y^2 及び Y^3 のそれぞれ
はアルキレン基を表し、 n は0～4の整数のいずれかを表し、 $R^8 \sim R^{12}$ で表さ
れる4 + n 個の置換基のそれぞれはアルキル基である。そのアルキル基のうちの
少なくとも4つはホスホン酸基を有する。

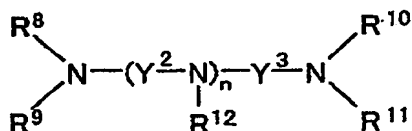
25

本発明はさらに、シリコンウエハをリンスする際に用いられる以下のリンス用組成物を提供する。そのリンス用組成物は、キレート剤、アルカリ化合物及び水を含有する。キレート剤は化学式：



- 5 で表される酸又はその塩である。その化学式において、 Y^2 及び Y^3 のそれぞれはアルキレン基を表し、 n は0～4の整数のいずれかを表し、 $\text{R}^8 \sim \text{R}^{12}$ で表される4 + n 個の置換基のそれぞれはアルキル基である。そのアルキル基のうちの少なくとも4つはホスホン酸基を有する。

- 10 本発明はさらに、シリコンウエハをリンスするための以下の方法を提供する。その方法は、リンス用組成物を用意する工程とそのリンス用組成物を用いてシリコンウエハの表面をリンスする工程とを備える。前記リンス用組成物は、キレート剤、アルカリ化合物及び水を含有する。キレート剤は化学式：



- 15 で表される酸又はその塩である。その化学式において、 Y^2 及び Y^3 のそれぞれはアルキレン基を表し、 n は0～4の整数のいずれかを表し、 $\text{R}^8 \sim \text{R}^{12}$ で表される4 + n 個の置換基のそれぞれはアルキル基である。そのアルキル基のうちの少なくとも4つはホスホン酸基を有する。

20 図面の簡単な説明

図1は、研磨用組成物を用いた研磨の際及びリンス用組成物を用いたリンスの際に使用される研磨装置を示す斜視図である。

発明を実施するための最良の形態

- 25 以下、本発明の実施形態を説明する。

5

10

前記キレート剤は、化学式1：



で表される酸又はその塩であり、金属元素と結合して安定した錯イオンを形成する。研磨用組成物に含まれるキレート剤は研磨用組成物中の金属不純物を捕捉する役割を担い、リンス用組成物に含まれるキレート剤はシリコンウエハに残留した金属不純物を捕捉する役割を担う。

20

25

化学式 1 中の n は、0～4 の整数のいずれかを表し、好ましくは 0～2 の整数のいずれかを表す。 n が 0～2 の整数のいずれかであるキレート剤は合成が容易である。

5

化学式 1 中の $R^8 \sim R^{12}$ のそれぞれはアルキル基を表す。アルキル基は、直鎖状及び分岐状のいずれであってもよい。アルキル基は、炭素数が 1～4 個の低級アルキル基であることが好ましい。アルキル基が低級アルキル基であるキレート剤は、金属不純物を捕捉する能力が高い。低級アルキル基の具体例としては、メ
10 チル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 sec -ブチル基、及び $tert$ -ブチル基が挙げられる。

$R^8 \sim R^{12}$ で表される $4+n$ 個のアルキル基のうちの少なくとも 4 つ、好ましくは全てのアルキル基はホスホン酸基を有する。 $4+n$ 個のアルキル基の全てが
15 ホスホン酸基を有するキレート剤は、金属不純物を捕捉する能力が高い。各アルキル基の有するホスホン酸基の数は、好ましくは 1～2 個であり、より好ましくは 1 個である。

キレート剤は、金属不純物を捕捉する能力が高いことから、エチレンジアミン
20 四エチレンホスホン酸、エチレンジアミン四メチレンホスホン酸 (EDTP)、ジエチレントリアミン五エチレンホスホン酸、ジエチレントリアミン五メチレンホスホン酸 (DTPP)、トリエチレンテトラミン六エチレンホスホン酸、トリエチレンテトラミン六メチレンホスホン酸 (TTHP)、プロパンジアミン四エチレンホスホン酸、及びプロパンジアミン四メチレンホスホン酸、並びにアンモニウム
25 塩、カリウム塩、ナトリウム塩及びリチウム塩等のそれらの塩が好ましく、金属不純物を捕捉する能力が特に高いことから、エチレンジアミン四エチレンホスホン酸、EDTP、エチレンジアミン四メチレンホスホン酸アンモニウム、エチレンジアミン四メチレンホスホン酸カリウム (EDTPP)、エチレンジアミン四メチレンホスホン酸ナトリウム、エチレンジアミン四メチレンホスホン酸リチウム、

ジエチレントリアミン五エチレンホスホン酸、DTPP、ジエチレントリアミン五メチレンホスホン酸アンモニウム、ジエチレントリアミン五メチレンホスホン酸カリウム (DTPPP)、ジエチレントリアミン五メチレンホスホン酸ナトリウム、ジエチレントリアミン五メチレンホスホン酸リチウム、トリエチレンテトラミン六エチレンホスホン酸、TTHP、トリエチレンテトラミン六メチレンホスホン酸アンモニウム、トリエチレンテトラミン六メチレンホスホン酸カリウム (TTHPP)、トリエチレンテトラミン六メチレンホスホン酸ナトリウム、トリエチレンテトラミン六メチレンホスホン酸リチウム、プロパンジアミン四エチレンホスホン酸、プロパンジアミン四メチレンホスホン酸、プロパンジアミン四メチレンホスホン酸アンモニウム、プロパンジアミン四メチレンホスホン酸カリウム、プロパンジアミン四メチレンホスホン酸ナトリウム、及びプロパンジアミン四メチレンホスホン酸リチウムがより好ましい。研磨用組成物及びリンス用組成物のそれぞれは、キレート剤を一種類のみ含有してもよいし二種類以上含有してもよい。

15

研磨用組成物中及びリンス用組成物中のキレート剤の含有量は、好ましくは0.001～6重量%、より好ましくは0.005～3重量%、最も好ましくは0.01～1重量%である。キレート剤の含有量が少なすぎる研磨用組成物及びリンス用組成物は、金属不純物によるシリコンウエハの汚染をあまり抑制しない。キレート剤の含有量が多すぎる研磨用組成物及びリンス用組成物はゲル化しやすいし不経済である。

20

前記アルカリ化合物は、研磨用組成物及びリンス用組成物をアルカリ性に保つべく、研磨用組成物及びリンス用組成物に含有されている。研磨用組成物に含まれるアルカリ化合物は、腐食、エッチング及び酸化等の化学的作用によってシリコンウエハ表面の研磨を促進する役割を担う。

25

アルカリ化合物の具体例としては、水酸化カリウム (PHA)、水酸化ナトリウム (NHA)、炭酸水素カリウム (PCAH)、炭酸カリウム (PCA)、炭酸水素

ナトリウム (NCAH)、炭酸ナトリウム (NCA) 等の無機アルカリ化合物；アンモニア (AM)；水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAH)、炭酸水素アンモニウム (ACAH)、炭酸アンモニウム (ACA) 等のアンモニウム塩；メチルアミン (MA)、ジメチルアミン (DMA)、トリメチルアミン (TMA)、エチルアミン (EA)、ジエチルアミン (DEA)、トリエチルアミン (TEA)、エチレンジアミン (EDA)、モノエタノールアミン (MEA)、N-(β -アミノエチル) エタノールアミン (AEEA)、ヘキサメチレンジアミン (HMDA)、ジエチレントリアミン (DETA)、トリエチレンテトラミン (TETA)、無水ピペラジン (PIZ)、ピペラジン六水和物、1-(2-アミノエチル) ピペラジン (AEP I Z)、N-メチルピペラジン (MP I Z) 等のアミンが挙げられる。アルカリ化合物は、アミン臭が弱いことから、PHA、NHA、PCAH、PCA、NCAH、NCA、AM、TMAH、ACAH、ACA、EDA、MEA、AEEA、HMDA、DETA、TETA、PIZ、ピペラジン六水和物、AEP I Z、及びMP I Zが好ましく、アミン臭が弱いうえにキレート剤の作用を阻害もしないことから、PHA、NHA、PCAH、PCA、NCAH、NCA、AM、TMAH、ACAH、ACA、PIZ、ピペラジン六水和物、AEP I Z、及びMP I Zがより好ましい。研磨用組成物及びリンス用組成物は、アルカリ化合物を一種類のみ含有してもよいし二種類以上含有してもよい。

20 研磨用組成物中及びリンス用組成物中のアルカリ化合物の含有量は、アルカリ化合物がPHA、NHA、TMAH、ACAH、ACA、PCAH、PCA、NCAH、NCA、AM、MA、DMA、TMA、EA、DEA、TEA、EDA、MEA、AEEA、HMDA、DETA又はTETAである場合には、好ましくは0.1～6重量%、より好ましくは0.5～5重量%、最も好ましくは1～4重量%であり、アルカリ化合物がPIZ、AEP I Z又はMP I Zである場合には、好ましくは0.1～10重量%、より好ましくは1～9重量%、最も好ましくは3～8重量%であり、アルカリ化合物がピペラジン六水和物である場合には、好ましくは0.1～20重量%、より好ましくは2～18重量%、最も好ましくは5～16重量%である。アルカリ化合物の含有量が少なすぎる研磨用組成物は、

研磨速度があまり高くない。アルカリ化合物の含有量が多すぎる研磨用組成物及びピリンス用組成物はゲル化しやすいし、不経済であるし、シリコンウエハ表面に荒れを発生させやすい。

5 前記二酸化ケイ素は、シリコンウエハ表面を機械的に研磨する役割を担う。二酸化ケイ素は、具体的にはコロイダルシリカ、ヒュームドシリカ、沈殿法シリカ等である。研磨精度の向上に寄与することから、二酸化ケイ素はコロイダルシリカが好ましい。

10 気体吸着による粉体の比表面積測定法（BET法）により測定される二酸化ケイ素の比表面積から求められる二酸化ケイ素の平均粒子径 D_{SA} は、二酸化ケイ素がコロイダルシリカである場合には、好ましくは5～300nm、より好ましくは5～200nm、最も好ましくは5～120nmであり、二酸化ケイ素がヒュームドシリカ又は沈殿法シリカである場合には、好ましくは10～300nm、より好ましくは10～200nm、最も好ましくは10～150nmである。レーザ散乱から算出される二酸化ケイ素の平均粒子径 D_{N4} は、二酸化ケイ素がコロイダルシリカである場合には、好ましくは5～300nm、より好ましくは10～200nm、最も好ましくは15～150nmであり、二酸化ケイ素がヒュームドシリカ又は沈殿法シリカである場合には、好ましくは30～500nm、より好ましくは40～400nm、最も好ましくは50～300nmである。平均粒子径 D_{SA} 又は D_{N4} が小さすぎる二酸化ケイ素を含有する研磨用組成物は、研磨速度があまり高くない。平均粒子径 D_{SA} 又は D_{N4} が大きすぎる二酸化ケイ素を含有する研磨用組成物は、シリコンウエハ表面を粗くしやすいし、シリコンウエハ表面に傷等の欠陥及びヘイズを発生させやすい。

25

二酸化ケイ素は通常、鉄、ニッケル、銅等の遷移金属元素に加えてカルシウム、マグネシウム等の金属元素を金属不純物として含有している。二酸化ケイ素の20重量%水溶液中における鉄、ニッケル、銅及びカルシウムの各元素の含有量の合計は、好ましくは300ppm以下、より好ましくは100ppm以下、最も

好ましくは0.3 ppm以下である。その含有量の合計が多すぎると、二酸化ケイ素に由来する研磨用組成物中の金属不純物によってシリコンウエハが汚染されやすいし、多量のキレート剤を研磨用組成物に含有させることが必要となるためにコストが増大する。

5

研磨用組成物中の二酸化ケイ素の含有量は、好ましくは1～50重量%、より好ましくは5～50重量%、最も好ましくは10～50重量%である。二酸化ケイ素の含有量が少なすぎる研磨用組成物は研磨速度が高くなく、二酸化ケイ素の含有量が多すぎる研磨用組成物はゲル化しやすい。

10

前記水は、二酸化ケイ素を分散し且つキレート剤及びアルカリ化合物を溶解する媒体としての役割を担う。水は、不純物をできるだけ含有しないことが好ましい。好ましい水は、イオン交換水、純水、超純水、及び蒸留水である。

15

研磨用組成物及びリンス用組成物のpHは好ましくは8～12、より好ましくは10～12である。pHが小さすぎる研磨用組成物は研磨速度があまり高くない。pHが大きすぎる研磨用組成物及びリンス用組成物はゲル化しやすい。研磨用組成物のpHとリンス用組成物のpHとはほぼ同じであることが好ましい。研磨用組成物のpHとリンス用組成物のpHが大きく異なると、リンス時にシリコンウエハ表面及び研磨パッドに残留する研磨用組成物がゲル化したり、シリコンウエハ表面に荒れが発生したりする。

20

研磨用組成物及びリンス用組成物は、水以外の成分、すなわち、研磨用組成物の場合にはキレート剤、アルカリ化合物及び二酸化ケイ素を、リンス用組成物の場合にはキレート剤及びアルカリ化合物を水に混合することによって調製される。その混合時には、翼式攪拌機又は超音波分散機が用いられてもよい。

25

次に、図1に示す研磨装置11について説明する。

研磨装置 11 は、上面に研磨パッド 14 が貼り付けられた円板状の回転定盤 12 を備えている。回転定盤 12 は、図 1 の矢印 13a 方向に回転する第 1 シャフト 13 に対して一体回転可能に設けられている。回転定盤 12 の上方には少なくとも一つのウエハホルダ 15 が設けられている。ウエハホルダ 15 は、図 1 の矢印 16a 方向に回転する第 2 シャフト 16 に対して一体回転可能に設けられている。ウエハホルダ 15 の底面には、セラミックプレート 17 及び図示しないウレタンシートを介して、四つのウエハ保持孔 18 を有するウエハ保持プレート 19 が取り外し可能に取り付けられている。研磨装置 11 は、研磨用組成物供給機 21 及び図示しないリンス用組成物供給機をさらに備えている。研磨用組成物供給機 21 は、ノズル 21a を通じて研磨用組成物を吐出し、リンス用組成物供給機は図示しないノズルを通じてリンス用組成物を吐出する。研磨用組成物供給機 21 及びリンス用組成物供給機のいずれか一方が回転定盤 12 の上方に配置される。回転定盤 12 の上方に配置された一方の供給機と回転定盤 12 の上方に配置されない他方の供給機とは互いに取り替え可能である。

15

シリコンウエハを研磨するときには、図 1 に示すように研磨用組成物供給機 21 が回転定盤 12 の上方に配置される。研磨すべきシリコンウエハはウエハ保持孔 18 内に吸引されてウエハホルダ 15 に保持される。まず、ウエハホルダ 15 及び回転定盤 12 の回転が開始され、研磨用組成物供給機 21 からは研磨用組成物が吐出されて研磨パッド 14 上に研磨用組成物が供給される。そして、シリコンウエハを研磨パッド 14 に押し付けるべく、ウエハホルダ 15 が回転定盤 12 に向かって移動させられる。これにより、研磨パッド 14 と接するシリコンウエハの面が研磨される。

25 続いて、研磨されたシリコンウエハをリンスするときには、研磨用組成物供給機 21 に代わってリンス用組成物供給機が回転定盤 12 の上方に配置される。研磨装置 11 の稼働条件を研磨用の設定からリンス用の設定に切り替えた後、リンス用組成物供給機からリンス用組成物が吐出されて研磨パッド 14 上にリンス用組成物が供給される。これにより、研磨パッド 14 と接するシリコンウエハの面

がリンスされる。

シリコンウエハ表面の研磨は複数の段階に分けて行なわれることが好ましい。
例えば、粗研磨の第1段階、精密研磨の第2段階、及び仕上げ研磨の第3段階と
5 いう三段階でシリコンウエハ表面は研磨されてもよい。この場合、シリコンウエハは各段階の終了のたびにリンスされることが好ましい。

本実施形態は、以下の利点を有する。

10 本実施形態に係る研磨用組成物及びリンス用組成物に含有されているキレート剤は、EDTA等の従来のキレート剤と比べて金属不純物を捕捉する能力が高い。加えて、金属不純物を捕捉したキレート剤は、ゼータ電位で負電位を示すシリコンウエハ表面に対して静電的に反発する。従って、金属不純物によるシリコンウエハの汚染は効果的に抑制される。

15

シリコンウエハの研磨とリンスは、シリコンウエハがウエハホルダ15に保持されたまま、同じ研磨装置11にて連続して行われる。従って、研磨終了後も長くシリコンウエハが研磨用組成物に接触することによって生じるシリコンウエハ表面のエッチングやシミが抑制される。また、乾燥に起因するシリコンウエハ表面への二酸化ケイ素等の異物（パーティクル）のこびりつきが抑制され、これによりシリコンウエハの表面欠陥の一種であるLPD（Light Point Defect）が低減される。さらには研磨及びリンスにかかる手間とコストが低減される。

20

なお、前記実施形態は次のように変更されてもよい。

25

研磨用組成物は、キレート剤、アルカリ化合物及び二酸化ケイ素を高濃度に含有する原液が使用時に水で希釈されることによって調製されてもよい。この場合、使用前の研磨用組成物の保管及び運搬が容易となる。研磨用組成物の原液は、その原液の体積の1～50倍の体積の水で希釈されたときに研磨用組成物として好

適であることが好ましく、より好ましくは1～40倍、最も好ましくは1～20倍である。

5 リンス用組成物は、キレート剤及びアルカリ化合物を高濃度に含有する原液が使用時に水で希釈されることによって調製されてもよい。この場合、使用前のリンス用組成物の保管及び運搬が容易となる。リンス用組成物の原液は、その原液の体積の1～100倍の体積の水で希釈されたときにリンス用組成物として好適であることが好ましく、より好ましくは1～80倍、最も好ましくは1～40倍である。

10

シリコンウエハの研磨及びリンスは、図1に示す研磨装置11に代えて、シリコンウエハの両面を同時に研磨することができる両面研磨装置を用いて行われてもよい。

15 研磨又はリンスが終了したシリコンウエハ表面は、純水、超純水等の洗浄水を用いて例えばポリビニルアルコール製のスポンジにてスクラブ洗浄されてもよい。

20 研磨用組成物及びリンス用組成物は、必要に応じて界面活性剤及び防腐剤等の公知の添加剤をさらに含有してもよい。例えば、研磨用組成物及びリンス用組成物は過酸化水素を含有してもよい。この場合、過酸化水素によりシリコンウエハ表面に酸化膜が形成されることによってパーティクルがシリコンウエハ表面に直接付着しないため、LPDが改善される。

25 研磨されたシリコンウエハ表面をリンスする前に、ウエハホルダ15を回転定盤12から遠ざけることによって一旦シリコンウエハを研磨パッド14から引き離し、研磨パッド14へのリンス用組成物の供給を開始してから再度シリコンウエハを研磨パッド14に押し付けてリンスを開始するようにしてもよい。

次に、実施例及び比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。

実施例 1 ～ 1 4 及び比較例 1 ～ 9

- 実施例 1 ～ 1 4 及び比較例 1 ～ 9 では、二酸化ケイ素、キレート剤、アルカリ化合物及び水を混合して研磨用組成物原液が調製される。各研磨用組成物原液に
- 5 含まれる二酸化ケイ素はコロイダルシリカであり、各研磨用組成物原液中のコロイダルシリカの含有量は 2 0 重量%である。各研磨用組成物原液に含まれるキレート剤及びアルカリ化合物の種類及び含有量は表 1 に示す通りである。なお、コロイダルシリカの 2 0 重量%水溶液中における鉄、ニッケル、銅、及びカルシウムの各元素の含有量の合計は 2 0 p p b 以下である。micromeritics 社製の
- 10 FlowSorbII2300 で測定されるコロイダルシリカの平均粒子径 D_{SA} は 3 5 n m であり、Beckman Coulter, Inc. 社製の N4 Plus Submicron Particle Sizer で測定されるコロイダルシリカの平均粒子径 D_{N4} は 7 0 n m である。実施例 1 ～ 1 4 の研磨用組成物原液の p H はいずれも 1 0 ～ 1 2 である。研磨用組成物原液のそれぞれを超純水で 2 0 倍に希釈して研磨用組成物を調製し、その研磨用組成物を用
- 15 いてシリコンウエハ表面を下記の研磨条件 1 にて研磨した。

研磨条件 1

- 研磨装置：不二越機械工業社製の片面研磨機 S P M - 1 5 （一つ当たり四枚のウエハを保持可能なウエハホルダを四つ具備）、
- 20 研磨対象物：6 インチシリコンウエハ（p 型、結晶方位 < 1 0 0 >、抵抗率 1 ～ 1 0 $\Omega \cdot \text{cm}$ ）、
- 荷重：3 1 . 5 k P a 、
- 定盤回転数：5 8 r p m 、
- ウエハホルダ回転数：1 2 0 r p m 、
- 25 研磨パッド：ロデール・ニッタ株式会社製の不織布 S u b a 6 0 0 、
- 研磨用組成物の供給速度：8 0 0 0 m L / 分（循環使用）、
- 研磨時間：1 5 分、
- 研磨用組成物の温度：2 3 $^{\circ}\text{C}$

(1) シリコンウエハ表面の金属不純物の含有量

研磨後のシリコンウエハを純水にてスクラブ洗浄した。続いて、シリコンウエハ表面の自然酸化膜をフッ酸蒸気により気層分解してこれをフッ酸と過酸化水素水とを含有する液滴で回収し、回収液中の金属不純物を誘導結合プラズマ質量分析 (ICP-MS) によって定量分析した。その金属不純物の量を、 $1 \times 10^9 \text{ atoms/cm}^2$ 未満 (◎)、 $1 \times 10^9 \text{ atoms/cm}^2$ 以上 $3 \times 10^9 \text{ atoms/cm}^2$ 未満 (○)、 $3 \times 10^9 \text{ atoms/cm}^2$ 以上 $1 \times 10^{10} \text{ atoms/cm}^2$ 未満 (△)、 $1 \times 10^{10} \text{ atoms/cm}^2$ 以上 (×) の4段階で評価した。その結果を表1に示す。

10

(2) シリコンウエハ内部の金属不純物の含有量

36%塩酸溶液と31%過酸化水素溶液と純水とを容量比で1:1:6で含有する塩酸過酸化水素水溶液 (SC-2) にて洗浄後に200℃で48時間の熱処理を研磨後のシリコンウエハに行うことによって、そのシリコンウエハ内部の金属不純物をシリコンウエハ表面にまで移動させた。その後、上記(1)に記載の方法に従って、その金属不純物の量を測定及び評価した。その結果を表1に示す。

15

(3) 研磨速度

シリコンウエハの中心部の研磨前と研磨後の厚さの差から研磨速度を算出した。前記厚さの差は、互いに異なるウエハホルダに保持されて同時に研磨された4枚のシリコンウエハのそれぞれにてダイヤルゲージを用いて測定される厚さの差の平均である。研磨速度を、 $1 \mu\text{m/分}$ 以上 (◎)、 $0.8 \mu\text{m/分}$ 以上 $1 \mu\text{m/分}$ 未満 (○)、 $0.5 \mu\text{m/分}$ 以上 $0.8 \mu\text{m/分}$ 未満 (△)、 $0.5 \mu\text{m/分}$ 未満 (×) の4段階で評価した。その結果を表1に示す。

25

表 1

	キレート剤		アルカリ化合物						金属不純物								研 磨 速 度
	種 類	含有量(重量%)	種 類	含有量(重量%)	種 類	含有量(重量%)	種 類	含有量(重量%)	シリコンウエハ 表面				シリコンウエハ 内部				
									Fe	Ni	Cu	Ca	Fe	Ni	Cu	Ca	
実施例1	DTPPP	0.1	PHA	1.5	-		-		○	○	◎	◎	◎	○	◎	◎	△
実施例2	DTPPP	0.1	NCA	1.5	-		-		○	○	◎	◎	◎	○	◎	◎	△
実施例3	EDTP	0.1	TMAH	2	-		-		○	○	○	◎	◎	○	○	◎	○
実施例4	EDTPP	0.1	TMAH	2	-		-		○	○	○	◎	◎	○	○	◎	○
実施例5	DTPP	0.1	TMAH	2	-		-		○	○	◎	◎	◎	○	◎	◎	○
実施例6	DTPPP	0.01	TMAH	2	-		-		○	○	○	○	◎	○	○	○	○
実施例7	DTPPP	0.1	TMAH	2	-		-		○	○	◎	◎	◎	○	◎	◎	○
実施例8	DTPPP	1	TMAH	2	-		-		○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○
実施例9	TTHP	0.1	TMAH	2	-		-		○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○
実施例10	TTHPP	0.1	TMAH	2	-		-		○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○
実施例11	DTPPP	0.1	PIZ	6	-		-		○	○	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎
実施例12	DTPPP	0.1	PIZ	6	TMAH	1	-		○	○	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎
実施例13	DTPPP	0.1	PHA	0.5	TMAH	2	-		○	○	◎	◎	◎	○	◎	◎	○
実施例14	DTPPP	0.1	PIZ	6	PHA	0.5	TMAH	1	○	○	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎
比較例1	-		EDA	3	-		-		×	×	×	×	×	×	×	×	◎
比較例2	-		PHA	1.5	-		-		×	×	×	×	×	×	×	×	△
比較例3	-		NCA	1.5	-		-		×	×	×	×	×	×	×	×	△
比較例4	-		TMAH	2	-		-		×	×	×	×	×	×	×	×	○
比較例5	EDTA	0.1	TMAH	2	-		-		△	△	△	△	△	△	△	△	○
比較例6	DTPA	0.1	TMAH	2	-		-		△	○	○	△	△	○	○	△	○
比較例7	NTA	0.1	TMAH	2	-		-		×	×	×	×	×	×	×	×	○
比較例8	HIDA	0.1	TMAH	2	-		-		×	×	×	×	×	×	×	×	○
比較例9	-		PIZ	6	-		-		×	×	×	×	×	×	×	×	◎

表 1 において、D T P A はジエチレントリアミン五酢酸を表し、N T A はニトリロ三酢酸を表し、H I D A はヒドロキシエチルイミノ二酢酸を表す。

5

表 1 に示すように、実施例 1 ～ 1 4 ではシリコンウエハ表面及び内部の金属不純物に関する評価とも良く、実施例 3 ～ 1 4 ではさらに研磨速度の評価も良い。一方、比較例 1 ～ 9 ではシリコンウエハ表面及び内部の金属不純物に関する評価とも悪い。これは、比較例 1 ～ 9 の研磨用組成物が特定のキレート剤を含有しな

10 いためと推測される。

実施例 15～28 及び比較例 10～18

実施例 15～28 及び比較例 10～18 では、キレート剤、アルカリ化合物及び水を混合してリンス用組成物原液が調製される。各リンス用組成物原液に含まれるキレート剤及びアルカリ化合物の種類及び含有量は表 2 に示す通りである。実施例 15～28 のリンス用組成物原液の pH はいずれも 10～12 である。リンス用組成物原液のそれぞれを超純水で 20 倍に希釈してリンス用組成物を調製した。前記研磨条件 1 にて研磨されたシリコンウエハ表面をそのリンス用組成物を用いて下記のリンス条件 1 にてリンスした。なお、リンス条件 1 のうち研磨条件 1 と共通する項目については記載を省略する。

リンス条件 1

リンス対象物：比較例 4 の研磨用組成物を用いて研磨条件 1 にて研磨された 6 インチシリコンウエハ、
15 荷重：2 kPa、
定盤回転数：30 rpm、
ウエハホルダ回転数：62 rpm、
リンス用組成物の供給速度：8000 mL/分（掛け流し）、
リンス時間：1 分、
20 リンス用組成物の温度：20℃

リンス後のシリコンウエハ表面の金属不純物の含有量を上記（1）に記載の方法に従って測定及び評価した。その結果を表 2 に示す。

表 2

	キレート剤		アルカリ化合物						金属不純物			
	種類	含有量(重量%)	種類	含有量(重量%)	種類	含有量(重量%)	種類	含有量(重量%)	シリコンウエハ表面			
									Fe	Ni	Cu	Ca
実施例 15	DTPPP	0.1	PHA	1.5	-		-		○	○	◎	◎
実施例 16	DTPPP	0.1	NCA	1.5	-		-		○	○	◎	◎
実施例 17	EDTP	0.1	TMAH	2	-		-		○	○	○	◎
実施例 18	EDTPP	0.1	TMAH	2	-		-		○	○	○	◎
実施例 19	DTPP	0.1	TMAH	2	-		-		○	○	◎	◎
実施例 20	DTPPP	0.01	TMAH	2	-		-		○	○	○	○
実施例 21	DTPPP	0.1	TMAH	2	-		-		○	○	◎	◎
実施例 22	DTPPP	1	TMAH	2	-		-		○	◎	◎	◎
実施例 23	TTHPP	0.1	TMAH	2	-		-		○	◎	◎	◎
実施例 24	TTHP	0.1	TMAH	2	-		-		○	◎	◎	◎
実施例 25	DTPPP	0.1	PIZ	6	-		-		○	○	◎	◎
実施例 26	DTPPP	0.1	PIZ	6	TMAH	1	-		○	○	◎	◎
実施例 27	DTPPP	0.1	PHA	0.5	TMAH	2	-		○	○	◎	◎
実施例 28	DTPPP	0.1	PIZ	6	PHA	0.5	TMAH	1	○	○	◎	◎
比較例 10	-		EDA	3	-		-		×	×	×	×
比較例 11	-		PHA	1.5	-		-		×	×	×	×
比較例 12	-		NCA	1.5	-		-		×	×	×	×
比較例 13	-		TMAH	2	-		-		×	×	×	×
比較例 14	EDTA	0.1	TMAH	2	-		-		△	△	△	△
比較例 15	DTPA	0.1	TMAH	2	-		-		△	○	○	△
比較例 16	NTA	0.1	TMAH	2	-		-		×	×	×	×
比較例 17	HIDA	0.1	TMAH	2	-		-		×	×	×	×
比較例 18	-		PIZ	6	-		-		×	×	×	×

表 2 に示すように、実施例 15～28 ではシリコンウエハ表面の金属不純物に関する評価が良い。一方、比較例 10～18 ではシリコンウエハ表面の金属不純物に関する評価が悪い。これは、比較例 10～18 のリンス用組成物が特定のキレート剤を含有しないためと推測される。

実施例 29～42 及び比較例 19～27

実施例 29～42 及び比較例 19～27 では、二酸化ケイ素、キレート剤、ア

ルカリ化合物及び水を混合して研磨用組成物原液が調製される。各研磨用組成物原液に含まれる二酸化ケイ素は実施例 1 の研磨用組成物に含まれるコロイダルシリカと同じコロイダルシリカであり、各研磨用組成物原液中のコロイダルシリカの含有量は 20 重量%である。各研磨用組成物原液に含まれるキレート剤及びアルカリ化合物の種類及び含有量は表 3 に示す通りである。実施例 29～42 の研磨用組成物の pH はいずれも 10～12 である。研磨用組成物原液のそれぞれを超純水で 20 倍に希釈して研磨用組成物を調製した。前記研磨条件 1 にて研磨されたシリコンウエハ表面をその研磨用組成物を用いて下記の研磨条件 2 にて研磨した。研磨条件 2 のうち研磨条件 1 と共通する項目については記載を省略する。

10

研磨条件 2

研磨対象物：実施例 7 の研磨用組成物を用いて研磨条件 1 にて研磨された 6 インチシリコンウエハ、

荷重：20.4 kPa、

15 研磨パッド：ロデール・ニッタ株式会社製の不織布 Suba 400、

研磨時間：10 分

研磨後のシリコンウエハ表面の金属不純物の含有量を上記（1）に記載の方法に従って測定及び評価し、研磨後のシリコンウエハ内部の金属不純物の含有量を上記（2）に記載の方法に従って測定及び評価した。また研磨速度は、上記（3）に記載の方法に従って算出し、0.6 μm /分以上（◎）、0.45 μm /分以上 0.6 μm /分未満（○）、0.3 μm /分以上 0.45 μm /分未満（△）、0.3 μm /分未満（×）の 4 段階で評価した。それらの結果を表 3 に示す。

20

表 3

	キレート剤		アルカリ化合物						金属不純物								研磨速度
	種類	含有量(重量%)	種類	含有量(重量%)	種類	含有量(重量%)	種類	含有量(重量%)	シリコンウエハ表面				シリコンウエハ内部				
									Fe	Ni	Cu	Ca	Fe	Ni	Cu	Ca	
実施例29	DTPPP	0.1	PHA	1.5	-		-		○	○	◎	◎	◎	○	◎	◎	△
実施例30	DTPPP	0.1	NCA	1.5	-		-		○	○	◎	◎	◎	○	◎	◎	△
実施例31	EDTP	0.1	TMAH	2	-		-		○	○	○	◎	◎	○	○	◎	○
実施例32	EDTPP	0.1	TMAH	2	-		-		○	○	○	◎	◎	○	○	◎	○
実施例33	DTPP	0.1	TMAH	2	-		-		○	○	◎	◎	◎	○	◎	◎	○
実施例34	DTPPP	0.01	TMAH	2	-		-		○	○	○	○	◎	○	○	○	○
実施例35	DTPPP	0.1	TMAH	2	-		-		○	○	◎	◎	◎	○	◎	◎	○
実施例36	DTPPP	1	TMAH	2	-		-		○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○
実施例37	TTHPP	0.1	TMAH	2	-		-		○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○
実施例38	TTHP	0.1	TMAH	2	-		-		○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○
実施例39	DTPPP	0.1	PIZ	6	-		-		○	○	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎
実施例40	DTPPP	0.1	PIZ	6	TMAH	1	-		○	○	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎
実施例41	DTPPP	0.1	PHA	0.5	TMAH	2	-		○	○	◎	◎	◎	○	◎	◎	○
実施例42	DTPPP	0.1	PIZ	6	PHA	0.5	TMAH	1	○	○	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎
比較例19	-		EDA	3	-		-		×	×	×	×	×	×	×	×	◎
比較例20	-		PHA	1.5	-		-		×	×	×	×	×	×	×	×	△
比較例21	-		NCA	1.5	-		-		×	×	×	×	×	×	×	×	△
比較例22	-		TMAH	2	-		-		×	×	×	×	×	×	×	×	○
比較例23	EDTA	0.1	TMAH	2	-		-		△	△	△	△	△	△	△	△	○
比較例24	DTPA	0.1	TMAH	2	-		-		△	○	○	△	△	○	○	△	○
比較例25	NTA	0.1	TMAH	2	-		-		×	×	×	×	×	×	×	×	○
比較例26	HIDA	0.1	TMAH	2	-		-		×	×	×	×	×	×	×	×	○
比較例27	-		PIZ	6	-		-		×	×	×	×	×	×	×	×	◎

表 3 に示すように、実施例 29～42 ではシリコンウエハ表面及び内部の金属不純物に関する評価とも良く、実施例 31～42 ではさらに研磨速度の評価も良い。一方、比較例 19～27 ではシリコンウエハ表面及び内部の金属不純物に関する評価とも悪い。これは、比較例 19～27 の研磨用組成物が特定のキレート剤を含有しないためと推測される。

実施例 43～56 及び比較例 28～36

- 実施例 4 3 ～ 5 6 及び比較例 2 8 ～ 3 6 では、キレート剤、アルカリ化合物及び水を混合してリンス用組成物原液が調製される。各リンス用組成物原液に含まれるキレート剤及びアルカリ化合物の種類及び含有量は表 4 に示す通りである。実施例 4 3 ～ 5 6 のリンス用組成物原液の pH はいずれも 1 0 ～ 1 2 である。
- 5 リンス用組成物原液のそれぞれを超純水で 2 0 倍に希釈してリンス用組成物を調製した。前記研磨条件 2 にて研磨されたシリコンウエハ表面をそのリンス用組成物を用いて下記のリンス条件 2 にてリンスした。なお、リンス条件 2 のうちリンス条件 1 と共通する項目については記載を省略する。

10 リンス条件 2

リンス対象物：比較例 2 2 の研磨用組成物を用いて研磨条件 2 にて研磨された 6 インチシリコンウエハ、
研磨パッド：ロデール・ニッタ株式会社製の不織布 S u b a 4 0 0

- 15 リンス後のシリコンウエハ表面の金属不純物の含有量を上記（1）に記載の方法に従って測定及び評価した。その結果を表 4 に示す。

表 4

	キレート剤		アルカリ化合物						金属不純物			
	種類	含有量 (重量%)	種類	含有量 (重量%)	種類	含有量 (重量%)	種類	含有量 (重量%)	シリコンウエハ 表面			
									Fe	Ni	Cu	Ca
実施例43	DTPPP	0.1	PHA	1.5	-		-		○	○	◎	◎
実施例44	DTPPP	0.1	NCA	1.5	-		-		○	○	◎	◎
実施例45	EDTP	0.1	TMAH	2	-		-		○	○	○	◎
実施例46	EDTPP	0.1	TMAH	2	-		-		○	○	○	◎
実施例47	DTPP	0.1	TMAH	2	-		-		○	○	◎	◎
実施例48	DTPPP	0.01	TMAH	2	-		-		○	○	○	○
実施例49	DTPPP	0.1	TMAH	2	-		-		○	○	◎	◎
実施例50	DTPPP	1	TMAH	2	-		-		○	◎	◎	◎
実施例51	TTHPP	0.1	TMAH	2	-		-		○	◎	◎	◎
実施例52	TTHP	0.1	TMAH	2	-		-		○	◎	◎	◎
実施例53	DTPPP	0.1	PIZ	6	-		-		○	○	◎	◎
実施例54	DTPPP	0.1	PIZ	6	TMAH	1	-		○	○	◎	◎
実施例55	DTPPP	0.1	PHA	0.5	TMAH	2	-		○	○	◎	◎
実施例56	DTPPP	0.1	PIZ	6	PHA	0.5	TMAH	1	○	○	◎	◎
比較例28	-		EDA	3	-		-		×	×	×	×
比較例29	-		PHA	1.5	-		-		×	×	×	×
比較例30	-		NCA	1.5	-		-		×	×	×	×
比較例31	-		TMAH	2	-		-		×	×	×	×
比較例32	EDTA	0.1	TMAH	2	-		-		△	△	△	△
比較例33	DTPA	0.1	TMAH	2	-		-		△	○	○	△
比較例34	NTA	0.1	TMAH	2	-		-		×	×	×	×
比較例35	HIDA	0.1	TMAH	2	-		-		×	×	×	×
比較例36	-		PIZ	6	-		-		×	×	×	×

表 4 に示すように、実施例 4 3 ～ 5 6 ではシリコンウエハ表面の金属不純物に関する評価が良い。一方、比較例 2 8 ～ 3 6 ではシリコンウエハ表面の金属不純物に関する評価が悪い。これは、比較例 2 8 ～ 3 6 のリンス用組成物が特定のキレート剤を含有しないためと推測される。

実施例 5 7 ～ 7 2 及び比較例 3 7 ～ 4 4

実施例 5 7 ～ 7 2 及び比較例 3 7 ～ 4 4 では、二酸化ケイ素、キレート剤、ア

ルカリ化合物及び水に加えてヒドロキシエチルセルロース（H E C）及びポリビニルアルコール（P V A）のいずれか一方の添加剤を混合して研磨用組成物原液が調製される。ヒドロキシエチルセルロースは平均分子量が1 2 0 0 0 0 0であり、ポリビニルアルコールはケン化度が1 0 0 %、重合度が1 4 0 0、平均分子量が6 2 0 0 0である。各研磨用組成物原液に含まれる二酸化ケイ素は実施例1の研磨用組成物に含まれるコロイダルシリカと同じコロイダルシリカであり、各研磨用組成物原液中のコロイダルシリカの含有量は2 0 重量%である。各研磨用組成物原液に含まれるキレート剤、アルカリ化合物及び添加剤の種類及び含有量は表5に示す通りである。実施例5 7～7 2の研磨用組成物のp Hはいずれも1 0～1 2である。研磨用組成物原液のそれぞれを超純水で2 0 0 倍に希釈して研磨用組成物を調製した。前記研磨条件2にて研磨されたシリコンウエハ表面をその研磨用組成物を用いて下記の研磨条件3にて研磨した。研磨条件3のうち研磨条件1と共通する項目については記載を省略する。

15 研磨条件3

研磨対象物：実施例3 5の研磨用組成物を用いて研磨条件2にて研磨された6インチシリコンウエハ、

荷重：9. 4 k P a、

研磨パッド：株式会社フジミインコーポレーテッド製のS u r f i n 0 0 0、

20 研磨用組成物の供給速度：5 0 0 m L / 分（掛け流し）、

研磨時間：8 分、

研磨用組成物の温度：2 0 °C

研磨後のシリコンウエハ表面の金属不純物の含有量を上記（1）に記載の方法
25 に従って測定及び評価し、研磨後のシリコンウエハ内部の金属不純物の含有量を上記（2）に記載の方法に従って測定及び評価した。それらの結果を表5に示す。

表 5

	キレート剤		アルカリ化合物						添加剤		金属不純物							
	種類	含有量(重量%)	種類	含有量(重量%)	種類	含有量(重量%)	種類	含有量(重量%)	種類	含有量(重量%)	シリコンウエハ表面				シリコンウエハ内部			
											Fe	Ni	Cu	Ca	Fe	Ni	Cu	Ca
実施例57	EDTP	0.1	AM	1	-		-		HEC	0.25	○	○	○	◎	◎	○	○	◎
実施例58	EDTPP	0.1	AM	1	-		-		HEC	0.25	○	○	○	◎	◎	○	○	◎
実施例59	DTPP	0.1	AM	1	-		-		HEC	0.25	○	○	◎	◎	◎	○	◎	◎
実施例60	DTPPP	0.01	AM	1	-		-		HEC	0.25	○	○	○	○	◎	○	○	○
実施例61	DTPPP	0.1	AM	1	-		-		HEC	0.25	○	○	◎	◎	◎	○	◎	◎
実施例62	DTPPP	1	AM	1	-		-		HEC	0.25	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例63	TTHPP	0.1	AM	1	-		-		HEC	0.25	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例64	TTHP	0.1	AM	1	-		-		HEC	0.25	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例65	DTPPP	0.1	AM	1	-		-		PVA	0.25	○	○	◎	◎	◎	○	◎	◎
実施例66	DTPPP	0.1	PHA	0.3	-		-		HEC	0.25	○	○	◎	◎	◎	○	◎	◎
実施例67	DTPPP	0.1	TMAH	0.5	-		-		HEC	0.25	○	○	◎	◎	◎	○	◎	◎
実施例68	DTPPP	0.1	PIZ	0.5	-		-		HEC	0.25	○	○	◎	◎	◎	○	◎	◎
実施例69	DTPPP	0.1	AM	0.5	PHA	0.15	-		HEC	0.25	○	○	◎	◎	◎	○	◎	◎
実施例70	DTPPP	0.1	AM	0.5	TMAH	0.25	-		HEC	0.25	○	○	◎	◎	◎	○	◎	◎
実施例71	DTPPP	0.1	PIZ	0.25	TMAH	0.25	-		HEC	0.25	○	○	◎	◎	◎	○	◎	◎
実施例72	DTPPP	0.1	PHA	0.1	TMAH	0.2	PIZ	0.2	HEC	0.25	○	○	◎	◎	◎	○	◎	◎
比較例37	-		AM	1	-		-		HEC	0.25	×	×	×	×	×	×	×	×
比較例38	EDTA	0.1	AM	1	-		-		HEC	0.25	△	△	△	△	△	△	△	△
比較例39	DTPA	0.1	AM	1	-		-		HEC	0.25	△	○	○	△	△	○	○	△
比較例40	NTA	0.1	AM	1	-		-		HEC	0.25	×	×	×	×	×	×	×	×
比較例41	HIDA	0.1	AM	1	-		-		HEC	0.25	×	×	×	×	×	×	×	×
比較例42	-		PHA	0.3	-		-		HEC	0.25	×	×	×	×	×	×	×	×
比較例43	-		TMAH	0.5	-		-		HEC	0.25	×	×	×	×	×	×	×	×
比較例44	-		PIZ	0.5	-		-		HEC	0.25	×	×	×	×	×	×	×	×

表 5 において、AMは29重量%アンモニア水溶液を表す。表 5 に示すように、実施例 57～72 ではシリコンウエハ表面及び内部の金属不純物に関する評価とも良い。一方、比較例 37～44 ではシリコンウエハ表面及び内部の金属不純物に関する評価とも悪い。これは、比較例 37～44 の研磨用組成物が特定のキレート剤を含有しないためと推測される。

実施例 73～88 及び比較例 45～52

実施例 73～88 及び比較例 45～52 では、キレート剤、アルカリ化合物及び水に加えて HEC 及び PVA のいずれか一方の添加剤を混合してリンス用組成物原液が調製される。ヒドロキシエチルセルロースは平均分子量が 120000
5 0 であり、ポリビニルアルコールはケン化度が 100%、重合度が 1400、平均分子量が 62000 である。各リンス用組成物原液に含まれるキレート剤、アルカリ化合物及び添加剤の種類及び含有量は表 6 に示す通りである。実施例 73～88 のリンス用組成物原液の pH はいずれも 10～12 である。リンス用組成物原液のそれぞれを超純水で 20 倍に希釈してリンス用組成物を調製した。前記
10 研磨条件 3 にて研磨されたシリコンウエハ表面をそのリンス用組成物を用いて下記のリンス条件 3 にてリンスした。リンス条件 3 のうちリンス条件 1 と共通する項目については記載を省略する。

リンス条件 3

15 リンス対象物：比較例 43 の研磨用組成物を用いて研磨条件 3 にて研磨された 6 インチシリコンウエハ、
研磨パッド：株式会社フジミインコーポレーテッド製の Surfin000、
リンス用組成物の供給速度：2000 ml / 分（掛け流し）、
リンス時間：30 秒

20

リンス後のシリコンウエハ表面の金属不純物の含有量を上記（1）に記載の方法に従って測定及び評価した。その結果を表 6 に示す。

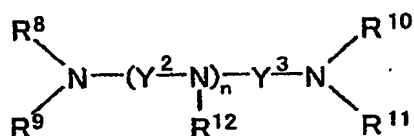
表 6

	キレート剤		アルカリ化合物						添加剤		金属不純物			
	種類	含有量(重量%)	種類	含有量(重量%)	種類	含有量(重量%)	種類	含有量(重量%)	種類	含有量(重量%)	シリコンウエハ表面			
											Fe	Ni	Cu	Ca
実施例73	EDTP	0.1	AM	1	-		-		HEC	0.25	○	○	○	◎
実施例74	EDTPP	0.1	AM	1	-		-		HEC	0.25	○	○	○	◎
実施例75	DTPP	0.1	AM	1	-		-		HEC	0.25	○	○	◎	◎
実施例76	DTPPP	0.01	AM	1	-		-		HEC	0.25	○	○	○	○
実施例77	DTPPP	0.1	AM	1	-		-		HEC	0.25	○	○	◎	◎
実施例78	DTPPP	1	AM	1	-		-		HEC	0.25	○	◎	◎	◎
実施例79	TTHPP	0.1	AM	1	-		-		HEC	0.25	○	◎	◎	◎
実施例80	TTHP	0.1	AM	1	-		-		HEC	0.25	○	◎	◎	◎
実施例81	DTPPP	0.1	AM	1	-		-		PVA	0.25	○	○	◎	◎
実施例82	DTPPP	0.1	PHA	0.3	-		-		HEC	0.25	○	○	◎	◎
実施例83	DTPPP	0.1	TMAH	0.5	-		-		HEC	0.25	○	○	◎	◎
実施例84	DTPPP	0.1	PIZ	0.5	-		-		HEC	0.25	○	○	◎	◎
実施例85	DTPPP	0.1	AM	0.5	PHA	0.15	-		HEC	0.25	○	○	◎	◎
実施例86	DTPPP	0.1	AM	0.5	TMAH	0.25	-		HEC	0.25	○	○	◎	◎
実施例87	DTPPP	0.1	PIZ	0.25	TMAH	0.25	-		HEC	0.25	○	○	◎	◎
実施例88	DTPPP	0.1	PHA	0.1	TMAH	0.2	PIZ	0.2	HEC	0.25	○	○	◎	◎
比較例45	-		AM	1	-		-		HEC	0.25	×	×	×	×
比較例46	EDTA	0.1	AM	1	-		-		HEC	0.25	△	△	△	△
比較例47	DTPA	0.1	AM	1	-		-		HEC	0.25	△	○	○	△
比較例48	NTA	0.1	AM	1	-		-		HEC	0.25	×	×	×	×
比較例49	HIDA	0.1	AM	1	-		-		HEC	0.25	×	×	×	×
比較例50	-		PHA	0.3	-		-		HEC	0.25	×	×	×	×
比較例51	-		TMAH	0.5	-		-		HEC	0.25	×	×	×	×
比較例52	-		PIZ	0.5	-		-		HEC	0.25	×	×	×	×

表 6 において、AMは29重量%アンモニア水溶液を表す。表 6 に示すように、実施例73～88ではシリコンウエハ表面の金属不純物に関する評価が良い。一方、比較例45～52では、シリコンウエハ表面の金属不純物に関する評価が悪い。これは、比較例45～52のリンス用組成物が特定のキレート剤を含有しないためと推測される。

請求の範囲

1. シリコンウエハを研磨する際に用いられる研磨用組成物であって、その研磨用組成物は、キレート剤、アルカリ化合物、二酸化ケイ素及び水を含含有し、キレート剤は化学式：



- で表される酸又はその塩であり、その化学式において、 Y^2 及び Y^3 のそれぞれはアルキレン基を表し、 n は 0 ～ 4 の整数のいずれかを表し、 $\text{R}^8 \sim \text{R}^{12}$ で表される 4 + n 個の置換基のそれぞれはアルキル基であり、そのアルキル基のうちの少なくとも 4 つはホスホン酸基を有することを特徴とする研磨用組成物。

2. 前記アルキレン基は炭素数が 1 ～ 4 個の低級アルキレン基であることを特徴とする請求の範囲第 1 項に記載の研磨用組成物

3. 前記アルキル基は炭素数が 1 ～ 4 個の低級アルキル基であることを特徴とする請求の範囲第 1 項又は第 2 項に記載の研磨用組成物。

4. 前記アルキル基の全部がホスホン酸基を有することを特徴とする請求の範囲第 1 項から第 3 項のいずれか一項に記載の研磨用組成物。

20

5. 前記キレート剤は、エチレンジアミン四エチレンホスホン酸、エチレンジアミン四メチレンホスホン酸、ジエチレントリアミン五エチレンホスホン酸、ジエチレントリアミン五メチレンホスホン酸、トリエチレンテトラミン六エチレンホスホン酸、トリエチレンテトラミン六メチレンホスホン酸、プロパンジアミン四エチレンホスホン酸、及びプロパンジアミン四メチレンホスホン酸、並びにこれら酸のアンモニウム塩、カリウム塩、ナトリウム塩、及びリチウム塩から選ばれる少なくとも一つの化合物を含含有することを特徴とする請求の範囲第 1 項に記

25

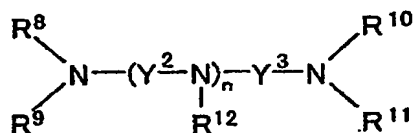
載の研磨用組成物。

6. pHが8～12であることを特徴とする請求の範囲第1項～第5項のいずれか一項に記載の研磨用組成物。

5

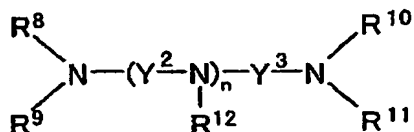
7. 前記化学式中のnが0～2の整数のいずれかを表すことを特徴とする請求の範囲第1項から第6項のいずれか一項に記載の研磨用組成物。

8. シリコンウエハを研磨する方法であって、その方法は、研磨用組成物を用意する工程とその研磨用組成物を用いてシリコンウエハの表面を研磨する工程とを備え、前記研磨用組成物は、キレート剤、アルカリ化合物、二酸化ケイ素及び水を含み、キレート剤は化学式：



15 で表される酸又はその塩であり、その化学式において、Y²及びY³のそれぞれはアルキレン基を表し、nは0～4の整数のいずれかを表し、R⁸～R¹²で表される4+n個の置換基のそれぞれはアルキル基であり、そのアルキル基のうちの少なくとも4つはホスホン酸基を有することを特徴とする方法。

9. シリコンウエハをリンスする際に用いられるリンス用組成物であって、そのリンス用組成物は、キレート剤、アルカリ化合物、及び水を含み、キレート剤は化学式：



25 で表される酸又はその塩であり、その化学式において、Y²及びY³のそれぞれはアルキレン基を表し、nは0～4の整数のいずれかを表し、R⁸～R¹²で表される4+n個の置換基のそれぞれはアルキル基であり、そのアルキル基のうちの

少なくとも4つはホスホン酸基を有することを特徴とするリンス用組成物。

10. 前記アルキレン基は炭素数が1～4個の低級アルキレン基であることを特徴とする請求の範囲第9項に記載のリンス用組成物

5

11. 前記アルキル基は炭素数が1～4個の低級アルキル基であることを特徴とする請求の範囲第9項又は第10項に記載のリンス用組成物。

12. 前記アルキル基の全部がホスホン酸基を有することを特徴とする請求の範囲第9項から第11項のいずれか一項に記載のリンス用組成物。

10

13. 前記キレート剤は、エチレンジアミン四エチレンホスホン酸、エチレンジアミン四メチレンホスホン酸、ジエチレントリアミン五エチレンホスホン酸、ジエチレントリアミン五メチレンホスホン酸、トリエチレンテトラミン六エチレンホスホン酸、トリエチレンテトラミン六メチレンホスホン酸、プロパンジアミン四エチレンホスホン酸、及びプロパンジアミン四メチレンホスホン酸、並びにそれら酸のアンモニウム塩、カリウム塩、ナトリウム塩、及びリチウム塩から選ばれる少なくとも一つの化合物を含有することを特徴とする請求の範囲第9項に記載のリンス用組成物。

15

20

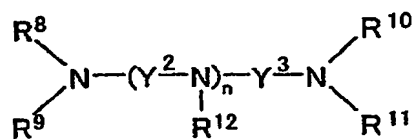
14. pHが8～12であることを特徴とする請求の範囲第9項～第13項のいずれか一項に記載のリンス用組成物。

15. 前記化学式中のnが0～2の整数のいずれかを表すことを特徴とする請求の範囲第9項から第14項のいずれか一項に記載のリンス用組成物。

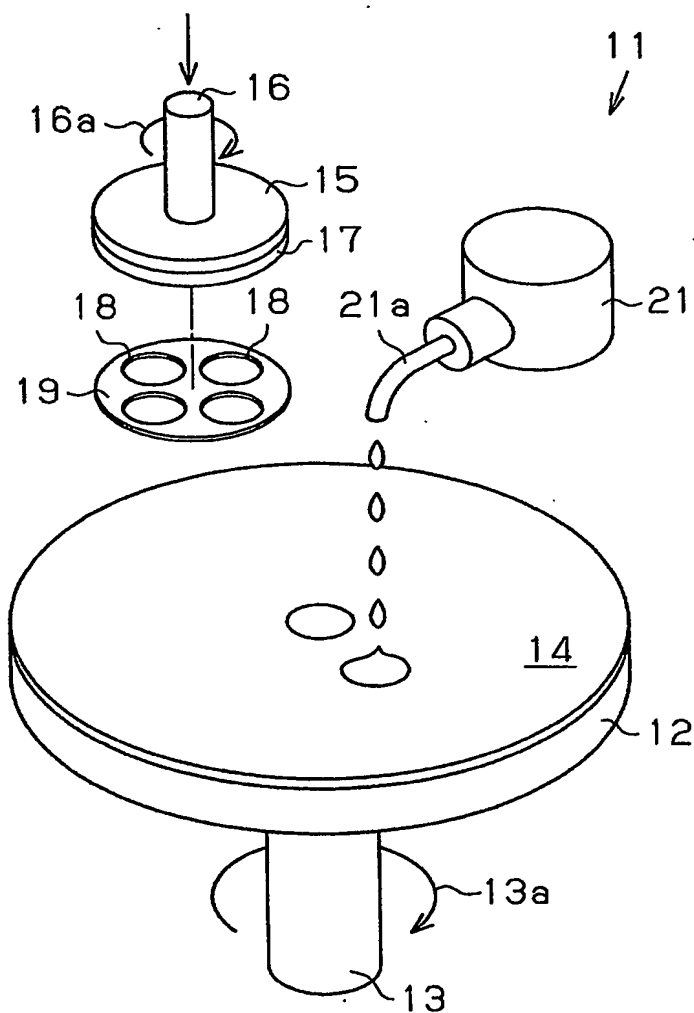
25

16. シリコンウエハをリンスする方法であって、その方法は、リンス用組成物を用意する工程とそのリンス用組成物を用いてシリコンウエハの表面をリンスする工程とを備え、前記リンス用組成物は、キレート剤、アルカリ化合物、

及び水を含有し、キレート剤は化学式：



で表される酸又はその塩であり、その化学式において、 Y^2 及び Y^3 のそれぞれはアルキレン基を表し、 n は0～4の整数のいずれかを表し、 $\text{R}^8 \sim \text{R}^{12}$ で表される4+n個の置換基のそれぞれはアルキル基であり、そのアルキル基のうちの少なくとも4つはホスホン酸基を有することを特徴とする方法。

Fig.1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/14224

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ H01L21/304, C09K3/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ H01L21/304, C09K3/14, C11D1/00-19/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 789071 A1 (MITSUBISHI CHEMICAL CORP.), 13 August, 1997 (13.08.97), Page 5, lines 25 to 26; page 8, lines 3 to 5; page 12, lines 16 to 21 & JP 9-111224 A Par. Nos. [0010], [0031], [0043], [0057] & WO 97/5228 A1 & US 5885362 A	1-16
X	JP 11-116984 A (KAO CORP.), 27 April, 1999 (27.04.99), Par. Nos. [0019], [0051] (Family: none)	9-16

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
02 March, 2004 (02.03.04)Date of mailing of the international search report
23 March, 2004 (23.03.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/14224

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-308052 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 02 November, 2001 (02.11.01), Par. Nos. [0010], [0011] (Family: none)	9-16
A	WO 01/4231 A1 (KAO CORP.), 18 January, 2001 (18.01.01), Full text & JP 2001-85374 A & EP 1198534 A	1-8
A	JP 2001-131535 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 15 May, 2001 (15.05.01), Full text (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01L21/304, C09K3/14

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01L21/304, C09K3/14, C11D1/00-19/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	EP 789071 A1 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) 1997. 08. 13, 第5頁第25-26行, 第8頁第3-5行, 第12頁第16-21行 & JP 9-111224 A, 段落【0010】,【0031】,【0043】,【0057】 & WO 97/5228 A1 & US 5885362 A	1-16
X	JP 11-116984 A (花王株式会社) 1999. 04. 27, 段落【0019】,【0051】 (ファミリーなし)	9-16

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02. 03. 2004

国際調査報告の発送日

23. 3. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

三宅 達

3P

2919

電話番号 03-3581-1101 内線 3362

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2001-308052 A (三菱瓦斯化学株式会社) 2001. 1 1. 02, 段落【0010】, 【0011】 (ファミリーなし)	9-16
A	WO 01/4231 A1 (KAO CORPORATION) 2001. 01. 18, 全 文 & JP 2001-85374 A & EP 1198534 A	1-8
A	JP 2001-131535 A (昭和電工株式会社) 2001. 05. 15, 全文 (ファミリーなし)	1-8